

[First Hit](#)[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#) [Generate Collection](#) [Print](#)

L12: Entry 12 of 13

File: JPAB

Dec 22, 1994

PUB-NO: JP406347742A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 06347742 A

TITLE: LIQUID CRYSTAL POLYMER COMPOSITION

PUBN-DATE: December 22, 1994

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

MAZAKI, HITOSHI

MATSUMOTO, TAKUYA

## ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

NIPPON OIL CO LTD

APPL-NO: JP05168298

APPL-DATE: June 2, 1993

INT-CL (IPC): G02F 1/13; C09K 19/02; C09K 19/38

## ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a liquid crystal polymer compsn. showing tilted orientation on a substrate in which the tilt angle can be freely controlled by specifying the compsn. of a liquid crystal polymer compsn.

CONSTITUTION: This compsn. contains a homeotropic orienting liquid crystal polymer and a homogeneous orienting liquid crystal polymer as the essential component. It is preferable that the compsn. has no crystal phase but is vitrifiable at lower temp. than the temp. of the liquid crystal phase in order to fix the orientation of the liquid crystal. Further, it is preferable that the type of liquid crystal phase of the compsn. is a tilted nematic phase or a chiral nematic phase (or cholesteric ogase) obtd. by introducing optically active units in the polymer or by adding an optically active compd. By orienting the liquid crystal polymer compsn. thus obtd. on a substrate, tilted orientation which is neither conventional homeotropic orientation nor homogeneous orientation but intermediate state of these can be obtd.

COPYRIGHT: (C)1994, JPO

[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-347742

(43)公開日 平成6年(1994)12月22日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
G 02 F 1/13	500	9225-2K		
C 09 K 19/02		9279-4H		
19/38		9279-4H		

審査請求 未請求 請求項の数2 書面 (全28頁)

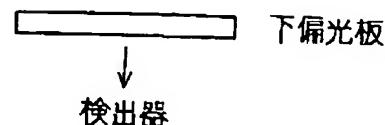
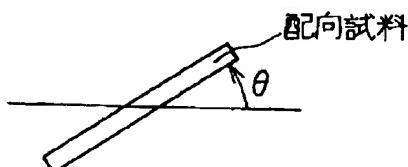
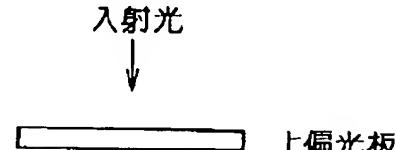
(21)出願番号	特願平5-168298	(71)出願人	000004444 日本石油株式会社 東京都港区西新橋1丁目3番12号
(22)出願日	平成5年(1993)6月2日	(72)発明者	真崎 仁時 神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日本石 油株式会社中央技術研究所内
		(72)発明者	松本 順也 神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日本石 油株式会社中央技術研究所内
		(74)代理人	弁理士 斎藤 武彦

(54)【発明の名称】 液晶性高分子組成物

(57)【要約】

【目的】 チルト配向可能な液晶性高分子組成物を提供する。

【構成】 ホメオトロピック配向性液晶性高分子とホモジニアス配向性液晶性高分子を必須成分とする液晶性高分子組成物。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくともホメオトロピック配向性液晶高分子とホモジニアス配向性液晶性高分子からなる液晶性高分子組成物。

【請求項2】 液晶転移点以上の温度でネマチック相もしくはカイラルネマチック相をもち、液晶転移点以下の温度でガラス状態になることを特徴とする請求項1記載の液晶性高分子組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は光学素子などに利用できる液晶性高分子組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】高分子液晶はその独自の配向構造に基づく様々な液晶相を示し、しかもこれらの液晶構造を固定化できるため、光記録、非線形光学材料、液晶配向膜、光ファイバー、液晶表示素子用光学素子などの各種の機能性材料分野で活発な研究がなされている。高分子液晶は多様な配向性を示すため、これらの分子配向を固定化して得られる材料は、屈折率、複屈折などの光学的性質においても多様な性質を示し、光の位相、偏光状態などの制御が可能となるため、光学材料として広い範囲の応用が考えられる。

【0003】高分子液晶の配向としてはネマチック配向もしくはねじれネマチック配向をとるものが代表的であるが、これらを基板上で配向させた場合、ネマチック配向性の液晶では液晶性分子の配向方向（以下ダイレクターという）が基板に略平行であるホモジニアス配向あるいは略垂直であるホメオトロピック配向が得られ、さらにカイラルネマチック配向性の液晶ではホモジニアス配向しつらせん構造をもつ配向が得られる。さらに、液晶分子の構造の制御により屈折率分布、らせん構造の制御を容易に行うことができる。これらの構造制御により様々な光学的性質を発現させう。

【0004】このように高分子液晶は構造の多様性とそれに基づく光学的性質制御の自在性において他のポリマーにみられない優れた特徴を有するが、高分子液晶といえども万能ではなく限界は存在する。すなわち、いかなる配向挙動をとる場合でも液晶配向のダイレクターは基板に略平行あるいは略垂直のどちらかの配向しかとり得ず、液晶分子が基板平面から傾いたいわゆるチルト配向を実現した例はない。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】ダイレクターが基板平面から傾いたいわゆるチルト配向の実現およびこれらの固定化ができれば、従来の高分子液晶技術から得られる光学材料よりもさらに多く新しい性能が得られ、したがってまったく新規な光学素子の開発が行える。

【0006】本発明の目的は、基板上でチルト配向をとり、またチルト角の制御も自在に行うことが可能な液晶

2

性高分子組成物を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、少なくともホメオトロピック配向性の液晶性高分子とホモジニアス配向性の液晶性高分子とからなる液晶性高分子組成物に関する。本発明の組成物はホメオトロピック配向性ポリマー単独あるいはホモジニアス配向性ポリマー単独とは異なる配向挙動を発現することのできる新規な液晶性高分子組成物である。

10 【0008】本発明の組成物は、液晶転移点以上の温度でネマチック相もしくはカイラルネマチック相をもち、液晶転移点以下の温度でガラス状態になるものを好ましい態様として包含する。

【0009】以下に本発明について詳しく説明する。

【0010】本発明の液晶性高分子組成物は、ホメオトロピック配向性の液晶性高分子とホモジニアス配向性の液晶性高分子とを必須成分として含むことに大きな特徴がある。

20 【0011】また液晶配向の固定化を行うためには、液晶相より低温において結晶相をもたずガラス化するものが好ましい。また、粗成物の有する液晶相のタイプとしては、チルトしたネマチック相の場合と、ポリマー中に光学活性単位を導入するか、あるいは光学活性化合物を別途添加することによって得られるチルトしたカイラルネマチック相（もしくはコレステリック相）の場合とが望ましい。

【0012】まず、本発明の高分子組成物の重要な構成要素であるホメオトロピック配向性液晶性高分子（ポリマー）とホモジニアス配向性液晶性高分子（ポリマー）の特徴について説明する。ホメオトロピック配向とはダイレクターが基板平面に略垂直な配向状態を指し、ホモジニアス配向とはダイレクター基板平面に略垂直な配向状態を指す。

【0013】ポリマーの配向性は基板上に液晶性高分子層を形成したとき、液晶状態で液晶性高分子がホメオトロピック配向をとるか、ホモジニアス配向をとるかで判定できる。この判定に用いることのできる基板としては特に限定はないが、例としてはガラス基板（ソーダガラス、カリガラス、ホウケイ酸ガラスあるいはクラウンガラス、フリントガラスといった光学ガラスなど）、液晶性高分子の液晶温度において耐熱性のあるプラスチックフィルムまたはシート、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリフェニレンオキサイド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリアミド、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリケトンサルファイド、ポリエーテルスルフォン等を挙げることができる。これらの基板は、酸、アルコール類、洗剤等で表面を清浄にした後用いるが、シリコン処理等の表面処理は行わずに用いる。

40 50 これら適当な基板上にポリマーの膜を形成し、液晶温度

3

で熱処理したとき、これら例示した基板の内の少なくともどれか1種類の基板上でホメオトロピック配向するものをホメオトロピック配向性高分子とここでは定義する。一方、いずれの基板に対してもホモジニアス配向をとるもの、すなわちホメオトロピック配向性を持たないと判定されたポリマーをホモジニアス配向性高分子と定義する。ただし、ポリマーによっては液晶相—等方相転移点近傍の温度で特異的にホメオトロピック配向するものがあるので、通常、熱処理操作は、液晶相—等方相転移温度より15°C以下、好ましくは20°C以下の温度で行う。

【0014】次にポリマーの構造について説明する。まず、ホメオトロピック配向性高分子とホモジニアス配向性高分子に共通な特徴について述べる。用いられる液晶性ポリマーの種類は特に限定されず、ポリエステル、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリエステルイミドなどの主鎖型液晶ポリマー、あるいはポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリマロネート、ポリシロキサンなどの側鎖型液晶ポリマーなどを例示することができる。なかでも合成の容易さ、配向性、ガラス転移点などの面からポリエステルが好ましい。かかるポリエステルの構成単位としては、特に限定されないが、好適な例としては、(a) ジカルボン酸類より誘導される単位(以下、ジカルボン酸単位とよぶ)、(b) ジオール類より誘導される単位(以下ジオール単位とよぶ)、(c) 一つの単位中にカルボキシル基と水酸基を同時にもつオキシカルボン酸類より誘導される単位(以下オキシカルボン酸

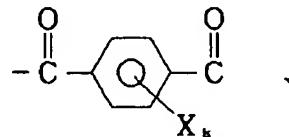
4

単位とよぶ)等が挙げられる。構成単位として不斉炭素をもつ化合物(光学活性なもの、もしくはラセミ体)から誘導される単位も用いることができ、光学活性な単位を含むポリマーのほとんどは液晶相としてカイラルネマチック相(ねじれネマチック相、コレステリック相)を示すことになる。一方、光学活性単位を含まないものは液晶相としてネマチック相を示す。ポリエステルの構造としては、(a)+(b)型、(a)+(b)+(c)型、(c)単独型がある。

10 【0015】(a)のジカルボン酸単位としては、例えば

【0016】

【化1】



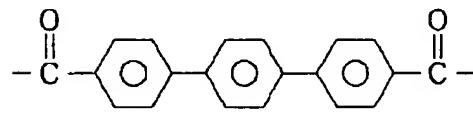
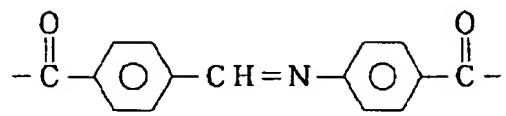
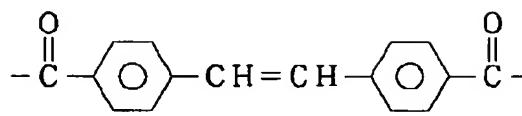
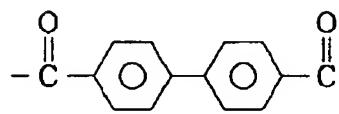
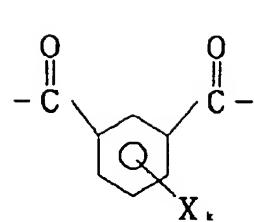
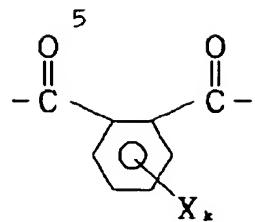
【0017】(Xは水素、塩素、臭素等のハロゲン、炭素数1~4のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、テープチル基等が挙げられる)もしくはアルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、ブリボキシ基、ブトキシ基等が挙げられる)またはフェニル基を示す。kは0~2である、以下同様)、

【0018】

【化2】

(4)

特開平6-347742



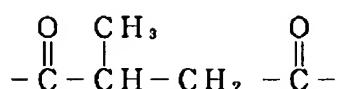
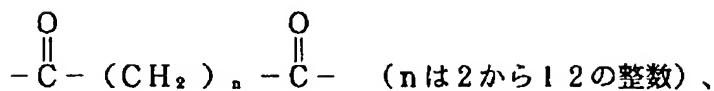
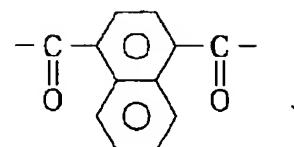
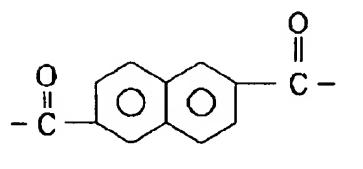
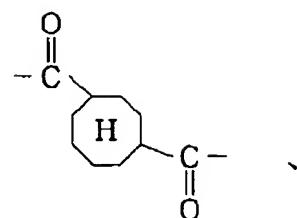
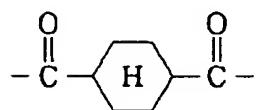
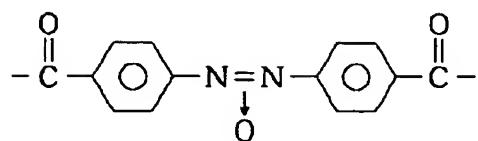
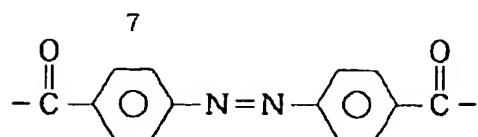
【0019】

\* \* 【化3】

(5)

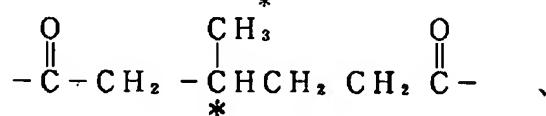
特開平6-347742

8



【0020】(\*印は光学活性炭素を示す。以下同様) \*【化4】

【0021】

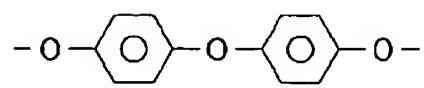
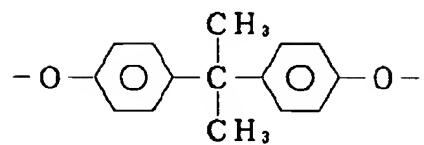
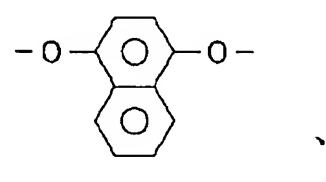
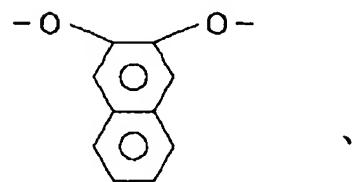
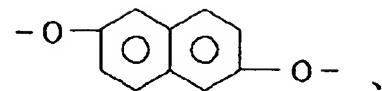
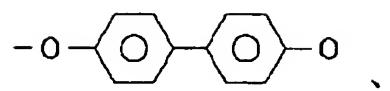
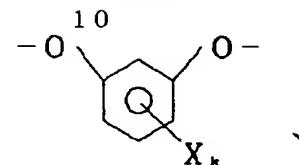
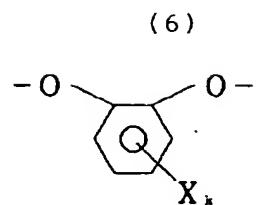
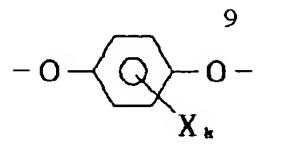


【0022】等が挙げられる。

※【0024】

【0023】(b) のジオール単位としては、例えば ※ 【化5】

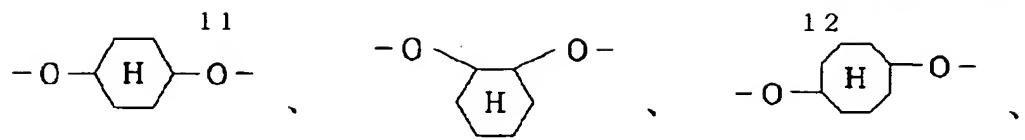
特開平6-347742



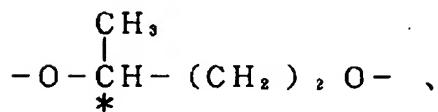
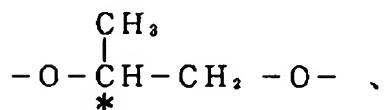
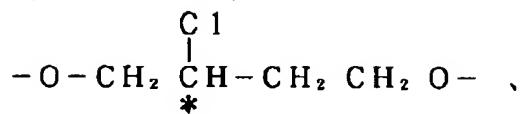
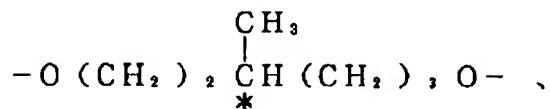
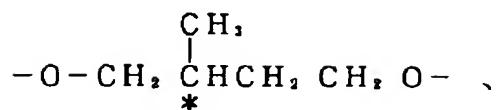
【0025】

\* \* 【化6】

特開平6-347742



$-O-(CH_2)_n-O-$  ( $n$ は2から12の整数)、



【0026】等が挙げられる。

【0027】(C)のオキシカルボン酸単位としては、

例えば

\* 【0028】

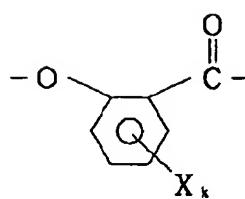
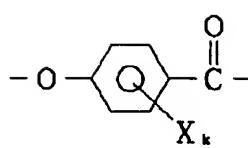
【化7】

\*

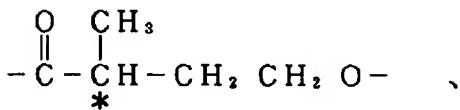
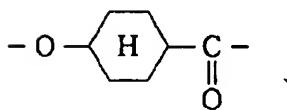
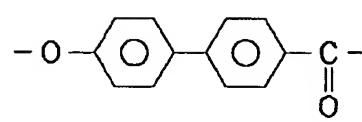
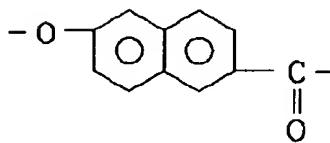
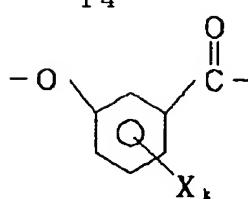
(8)

特開平6-347742

13



14



【0029】等が挙げられる。

【0030】次にホメオトロピック配向性のポリマーとホモジニアス配向性のポリマーの代表的なものを例示する。

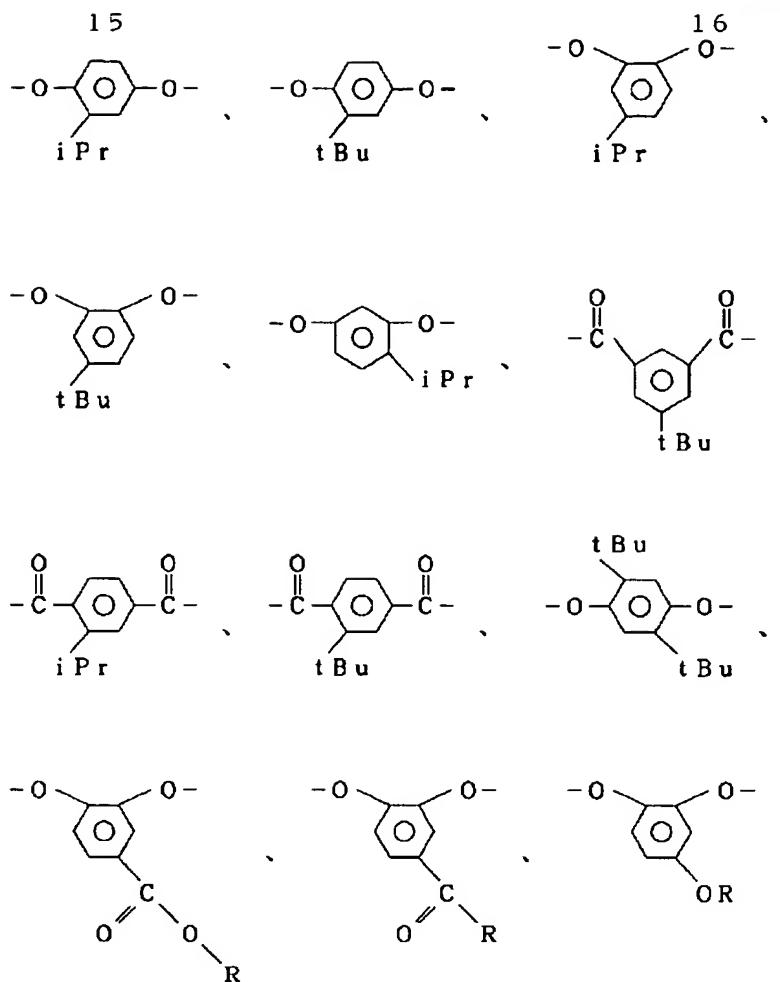
【0031】ホメオトロピック配向性のポリマーとそれ以外のホモジニアス配向性のポリマーはさきに述べた判定法により区別されるが、ホメオトロピック配向性を持つポリマーとしては、代表的には前記ポリエステル系ポリマーにおいて、前記構成単位の一部の置換構成単位もしくは追加の構成単位として、置換基もしくは置換基の\*

\*一部として炭素数3以上、好ましくは3~12のアルキル基を有する芳香族単位を含むポリエステルや、かかる構成単位としてフッ素または含フッ素置換基を置換基もしくは置換基の一部として有する芳香族単位を含むポリエステルが挙げられる。

【0032】かかる構成単位のうち、置換基もしくは置換基の一部として炭素数3以上のアルキル基をもつ芳香族単位としては、例えば、

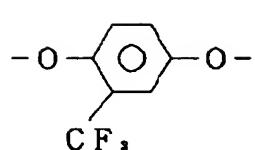
【0033】

【化8】

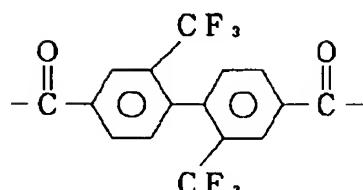
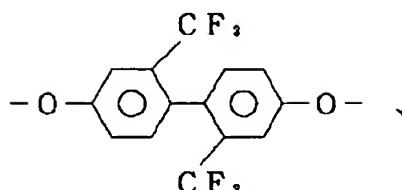
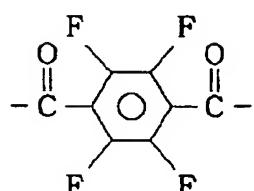
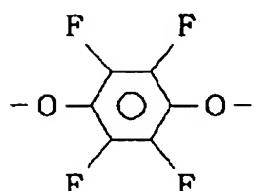
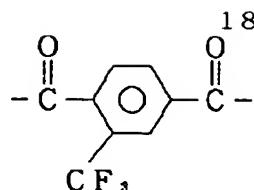


【0034】(Rは炭素数3~12のアルキル基)など 30\*【0035】  
が挙げられる。また、フッ素または含フッ素置換基を有  
する芳香族単位としては \* 【化9】

17



18



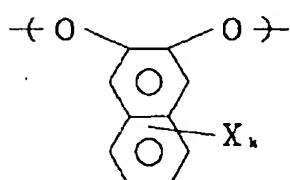
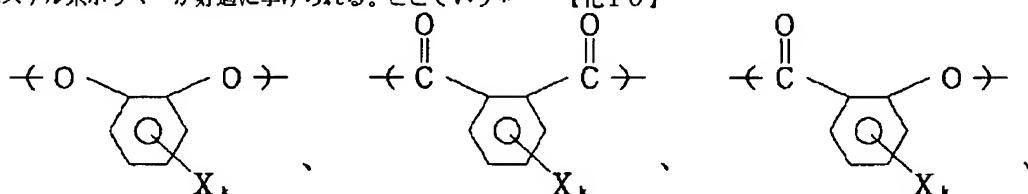
【0036】等が挙げられる。

【0037】また、本発明の液晶性高分子組成物の配向構造を固定化するためには、液晶相より低温部で結晶化をおこさずガラス状態をとるものを用いるのが好ましい。組成物の液晶構造を固定化する場合、一旦液晶温度においてポリマー分子を配向させ、次いで固定化のための冷却を行うが、結晶相を有する組成物を使用した場合、一度得られた配向状態が破壊してしまう恐れがある。例えば前記例示したポリエステル系ポリマーの場合、結晶化をおさえる構成単位としては、オルソ置換芳香族単位が好ましく用いられ、かかる単位を含有するポリエステル系ポリマーが好適に挙げられる。ここでいう\*

\* オルソ置換芳香族単位とは、主鎖をなす結合を互いにオルソ位とする構造単位を意味する。組成物が液晶相より低温部で結晶化をおこさずにガラス状態をとるために、組成物を形成するホメオトロピック配向性のポリマーもしくはホモジニアス配向性のポリマーの少なくとも一方がこれらの構造単位を含有することが好ましい。これららのオルソ置換芳香族単位としては、具体的には次に示すようなカテコール単位、サリチル酸卖位、フタル酸卖位およびこれらの基のベンゼン環に置換基を有するものなどが挙げられ、例えば、

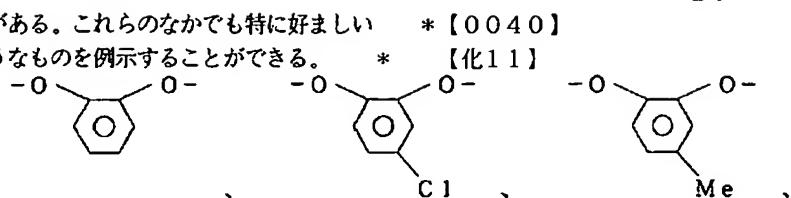
【0038】

【化10】

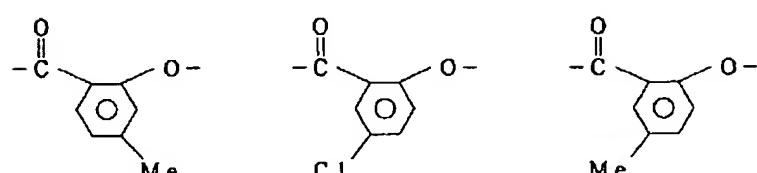
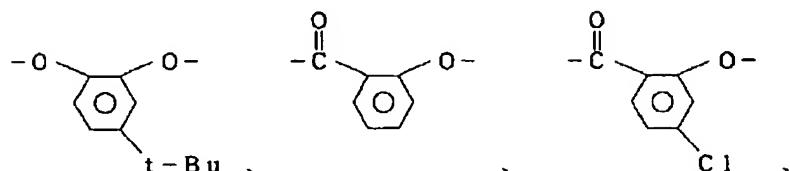
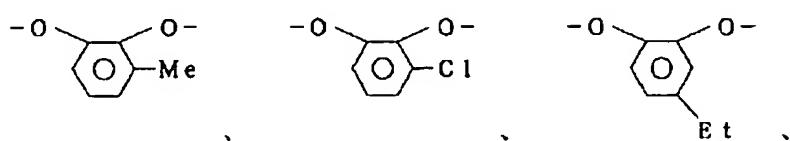


19

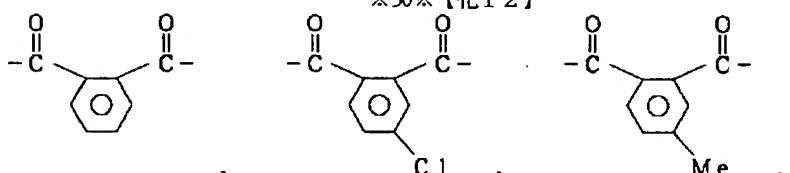
【0039】等がある。これらのなかでも特に好ましい  
例として次のようなものを例示することができる。



20



【0041】

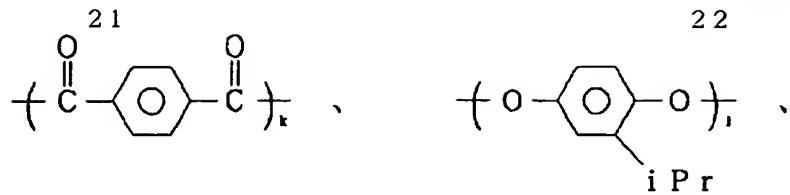


t-Bu (Me:メチル基、Et:エチル基、Bu:ブチル基)

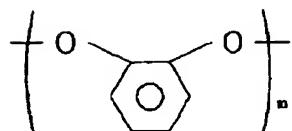
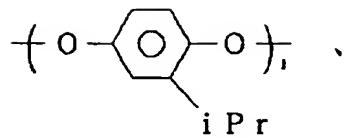
【0042】本発明の液晶組成物を構成するホメオトロピック配向性ポリマーとホモジニアス配向性ポリマーについて、好適なポリエステルとしては次のようなポリマーを具体的に例示することができる。

★【0043】まず、ホメオトロピック配向性のポリマーとしては、

【0044】  
★ 【化13】



22

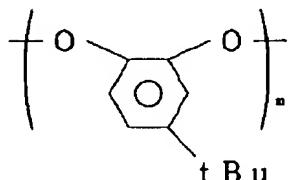


【0045】の構造単位から構成されるポリマー（式中、k、l、mは単に組成割合（モル）を示すものであり、k=1+m、l/m=100/0~20/80、好\*

\*ましくは95/5~30/70である）

【0046】

【化14】

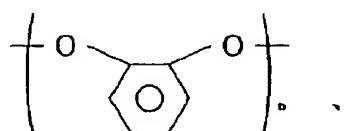
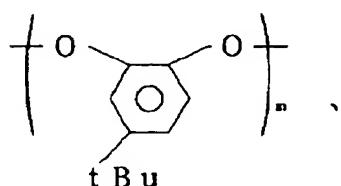
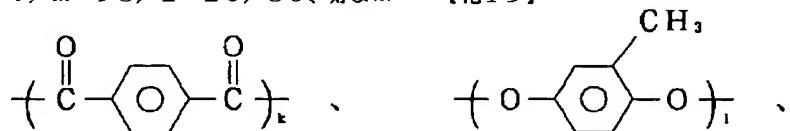


【0047】の構造単位から構成されるポリマー（式中、k、l、mは単に組成割合（モル）を示すものであり、k=1+m、l/m=98/2~20/80、好ま※

\*ましくは95/5~30/70である）

30 【0048】

【化15】



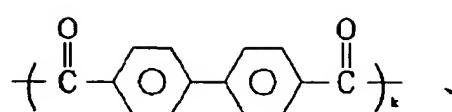
【0049】の構造単位から構成されるポリマー（式中、k、l、m、nは単に組成割合（モル）を示すものであり、k=1+m+n、l/m=98/2~20/80、好ましくは95/5~30/70、l/n=98/★

★2~20/80、好ましくは95/5~30/70である）

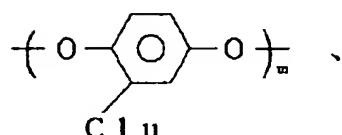
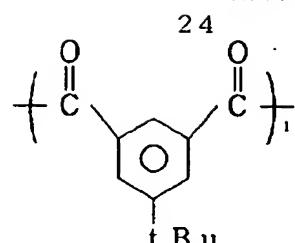
【0050】

【化16】

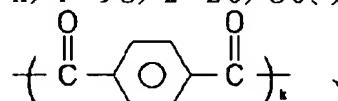
23



24



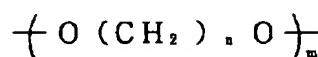
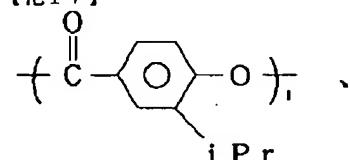
【0051】の構造単位から構成されるポリマー（式中、k、l、mは単に組成割合（モル）を示すものであり、 $k+l=m$ 、 $k/l=98/2 \sim 20/80$ 、好ま\*



\*しくは95/5~30/70である）

【0052】

【化17】

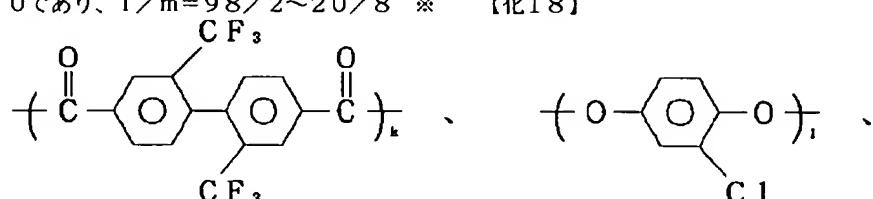


【0053】の構造単位から構成されるポリマー（式中、k、l、mは単に組成割合（モル）を示すものであり、 $k/l=98/2 \sim 20/80$ 、好ましくは95/5~30/70であり、 $l/m=98/2 \sim 20/8$ 、※

\*0、好ましくは95/5~30/70であり、nは2~12の整数である）

【0054】

【化18】



【0055】の構造単位から構成されるポリマー（式中、k、l、mは単に組成割合（モル）を示すものであり、 $k=l+m$ 、 $l/m=98/2 \sim 20/80$ 、好ま

\*しくは95/5~30/70である）

【0056】

【化19】

$$\text{25} \quad \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH} = \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C} = \text{O} \end{array} \quad )_k$$

26

$$+ \text{C}=\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}=\text{O} +$$

$$\text{--} \left( \text{O} \text{---} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{C}_6\text{F}_4 \end{array} \text{---} \text{O} \right)_{\infty} \text{--}$$

$$\left[ \begin{array}{c} \text{O} & & \text{O} \\ & \diagdown \quad \diagup \\ & \text{C}_6\text{H}_4 \\ & \diagup \quad \diagdown \\ \text{F} & & \end{array} \right]_n$$

【0057】の構造単位から構成されるポリマー（式中、k、l、m、nは単に組成割合（モル）を示すものであり、 $k+l=m+n$ 、 $k/l=100/0\sim0/1$ 00、好ましくは95/5~5/95、 $m/n=98/2\sim20/80$ 、好ましくは95/5~30/70である）

(0058)

(化20)

0

1

$$\text{+} \left( \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{C} \right)_n \text{+}$$

\* 【0059】の構造単位から構成されるポリマー（式中、k、l、mは単に組成割合（モル）を示すものであり、 $k = l + m$ 、 $l/m = 100/0 \sim 0/100$ 、好みしくは $98/2 \sim 2/98$ であり、nは2～12の整数である）

【0060】などが挙げられる。もちろん、これらの式において、各構造単位k、l、m等の組成割合は、単にモル比を示すものであり、ブロック状単位を示すものではない。

【0061】また、ホモジニアス配向性のポリマーとしては、例えれば

[0062]

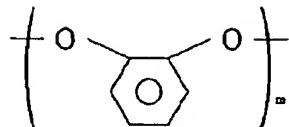
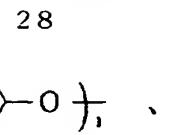
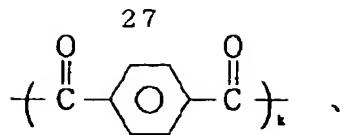
【化21】

$$\left( \text{OCH}_2 \underset{*}{\text{C}} \text{H} \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{O} \right)_n$$

40

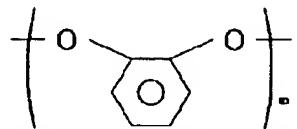
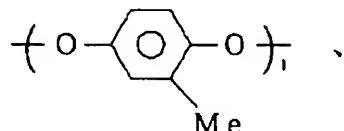
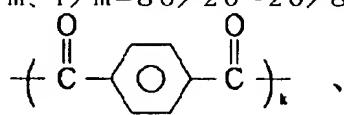
$$\left( -O(CH_2)_n-O \right)_m$$

\*



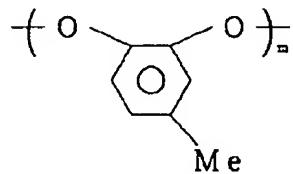
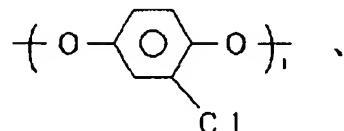
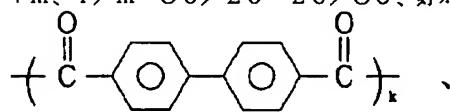
【0063】の構造単位から構成されるポリマー（式中、k、l、mは単に組成割合（モル）を示すものであり、k=l+m、l/m=80/20~20/80、好\*

\*ましくは75/25~25/75である)  
【0064】  
【化22】



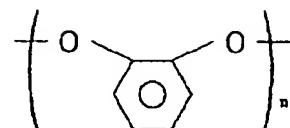
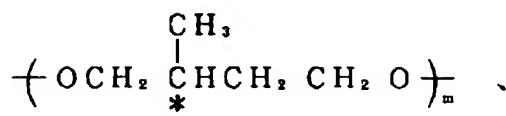
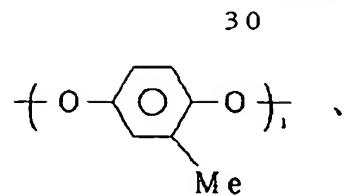
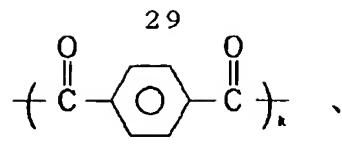
【0065】の構造単位から構成されるポリマー（式中、k、l、mは単に組成割合（モル）を示すものであり、k=l+m、l/m=80/20~20/80、好※

※ましくは75/25~25/75である)  
【0066】  
【化23】



【0067】の構造単位から構成されるポリマー（式中、k、l、mは単に組成割合（モル）を示すものであり、k=l+m、l/m=80/20~20/80、好★

★ましくは75/25~25/75である)  
【0068】  
【化24】

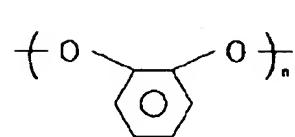
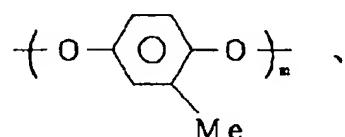
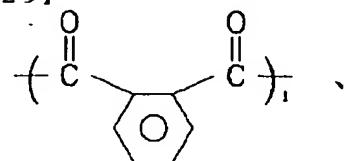
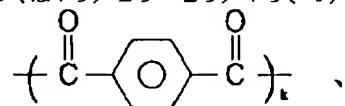


【0069】の構造単位から構成されるポリマー（式中、k、l、m、nは単に組成割合（モル）を示すものであり、 $k = l + m + n$ 、 $l/m = 80/20 \sim 20/80$ 、好ましくは $75/25 \sim 25/75$ 、 $l/n = 8*$

\* 0/20~20/80、好ましくは75/25~25/75である）

【0070】

【化25】

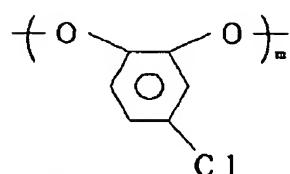
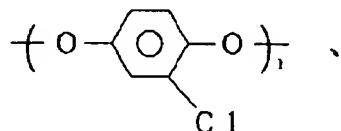
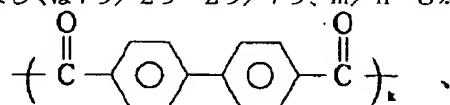


【0071】の構造単位から構成されるポリマー（式中、k、l、m、nは単に組成割合（モル）を示すものであり、 $k + l = m + n$ 、 $k/l = 80/20 \sim 20/80$ 、好ましくは $75/25 \sim 25/75$ 、 $m/n = 8$ ※

\* 0/20~20/80、好ましくは75/25~25/75である）

【0072】

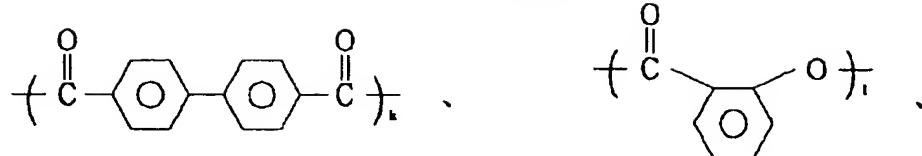
【化26】



【0073】の構造単位から構成されるポリマー（式★り、 $k = l + m$ 、 $l/m = 80/20 \sim 20/80$ 、好中、k、l、mは単に組成割合（モル）を示すものであ★50 ましくは $75/25 \sim 25/75$ である）

31

【0074】

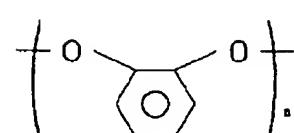
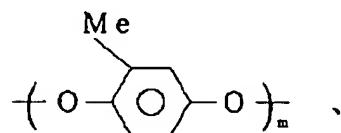
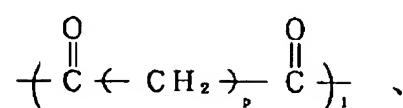
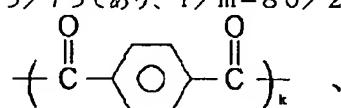


【0075】の構造単位から構成されるポリマー（式中、k、l、mは単に組成割合（モル）を示すものであり、 $k/l = 80/20 \sim 20/80$ 、好ましくは $75/25 \sim 25/75$ であり、 $l/m = 80/20 \sim 20/80$ ※

※/80、好ましくは $75/25 \sim 25/75$ である）

【0076】

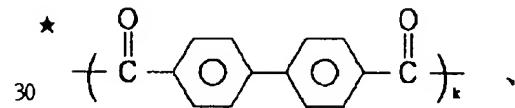
【化28】



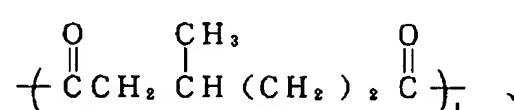
【0077】の構造単位から構成されるポリマー（式中、k、l、m、nは単に組成割合（モル）を示すものであり、 $k+l=m+n$ 、 $k/l = 80/20 \sim 20/80$ 、好ましくは $75/25 \sim 25/75$ 、 $m/n = 80/20 \sim 20/80$ 、好ましくは $75/25 \sim 25/75$ であり、pは2～12である）

【0078】

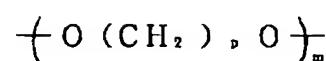
【化29】



★ 30



40



【0079】の構造単位から構成されるポリマー（式中、k、l、mは単に組成割合（モル）を示すものであり、 $k+l=m$ 、 $k/l = 80/20 \sim 20/80$ 、好ましくは $75/25 \sim 25/75$ であり、pは2～12である）

【0080】などが挙げられる。

50 【0081】これらのポリマーの分子量は、各種溶媒中

33

たとえばフェノール／テトラクロロエタン(60/40(重量比))混合溶媒中、30°Cで測定した対数粘度が通常0.05から3.0、が好ましく、さらに好ましくは0.07から2.0の範囲である。対数粘度が0.05より小さい場合、得られた高分子液晶の強度が弱くなり好ましくない。また3.0より大きい場合、液晶形成時の粘性が高すぎて、配向性の低下や配向に要する時間の増加など問題点が生じる。

【0082】これらポリマーの合成法は特に制限されるものではなく、当該分野で公知の重合法、例えば溶融重合法あるいは対応するジカルボン酸の酸クロライドを用いる酸クロライド法で合成される。溶融重合法で合成する場合、例えば対応するジカルボン酸と対応するジオールのアセチル化物を、高温、高真空中で重合させることによって製造でき、分子量は重合時間のコントロールあるいは仕込組成のコントロールによって容易に行える。重合反応を促進させるためには、従来から公知の酢酸ナトリウムなどの金属塩を使用することもできる。また溶液重合法を用いる場合は、所定量のジカルボン酸ジクロライドとジオールとを溶媒に溶解し、ビリジンなどの酸

10 20

34

受容体の存在下に加熱することにより、容易に目的のポリエステルを得ることができる。

【0083】本発明の液晶性高分子組成物は、前述の通り、少なくとも上記のホメオトロピック配向性のポリマーとホモジニアス配向性のポリマーを含むことが大きな特徴であるが、組成物の配向構造にねじれを写えるためにさらに光学活性な物質を添加することができる。この場合、前述したように、ホメオトロピック配向性のポリマーおよび/またはホモジニアス配向性のポリマーの骨格中に光学活性な単位を含む場合も同様に、組成物は液晶相として通常カイラルネマチック相をとる。

【0084】かかる添加物としての光学活性物質は光学活性を有する化合物であれば低分子化合物、高分子化合物のいずれも使用できるが、ベースとなる液晶性ポリマーとの相溶性の観点から光学活性な液晶性化合物であることが好ましく、具体的には次のような化合物を例示することができる。

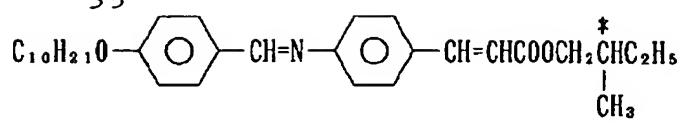
【0085】

【化30】

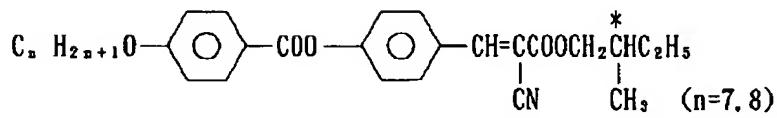
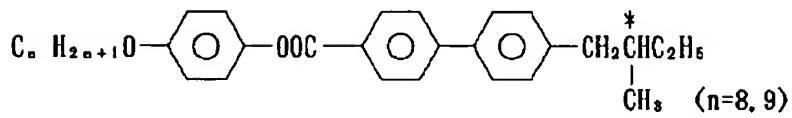
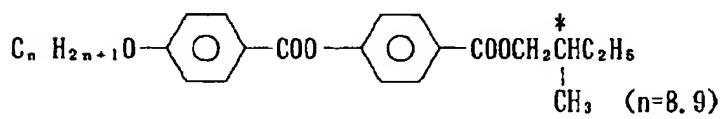
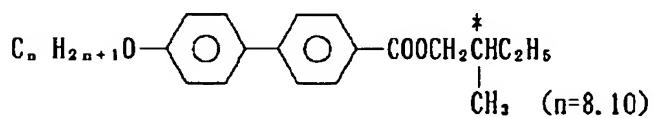
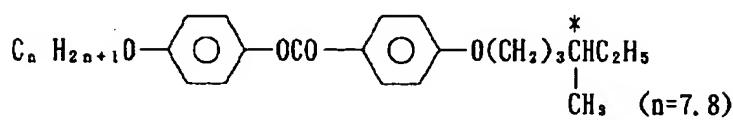
(19)

特開平6-347742

35



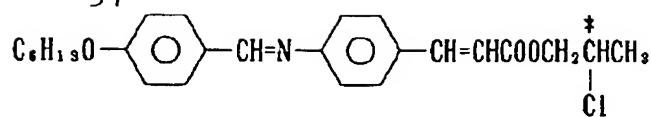
36



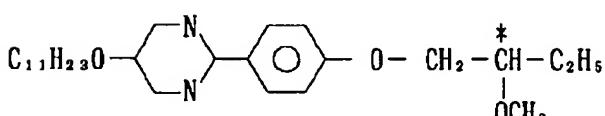
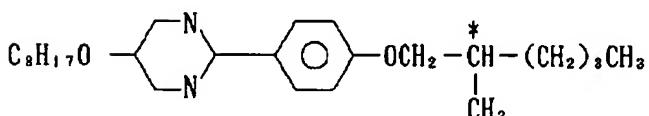
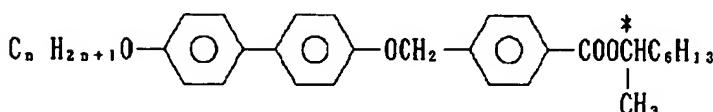
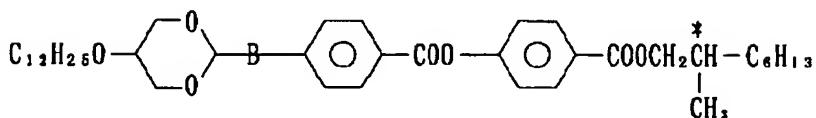
【0086】

\* \* 【化31】

37



38



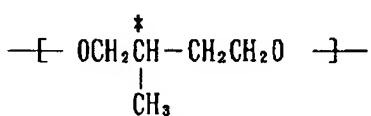
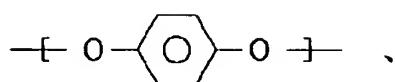
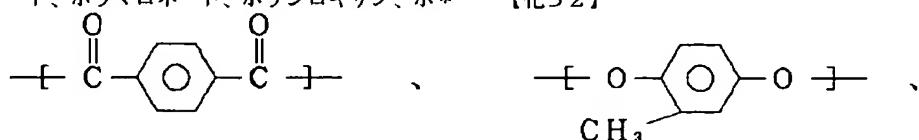
【0087】コレステロール誘導体、など。

【0088】また、かかる光学活性化合物として、他に光学活性なポリマーをあげることができる。分子内に光学活性な基を有するポリマーであればいずれも使用することができるが、ベースポリマーとの相溶性の観点から液晶性を示すポリマーであることが望ましい。例として光学活性な基を有する液晶性のポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリマロネート、ポリシロキサン、ポ\*

30\*リエステル、ポリアミド、ポリエステルアミド、ポリカーボネート、あるいはポリペプチド、セルロースなどをあげることができる。なかでもベースとなるネマチック液晶性ポリマーとの相溶性から、芳香族主体の光学活性なポリエステルが最も好ましい。具体的には次のようなポリマーを例示することができる。

【0089】

【化32】

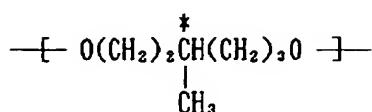


【0090】の構造単位から構成されるポリマー、

【0091】

※【化33】

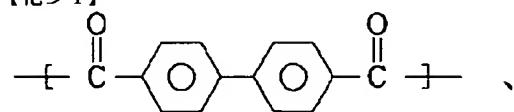
※50



【0092】の構造単位から構成されるポリマー、

【0093】

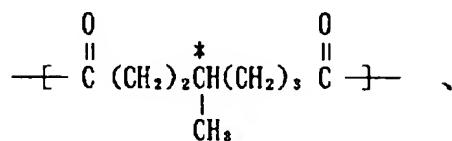
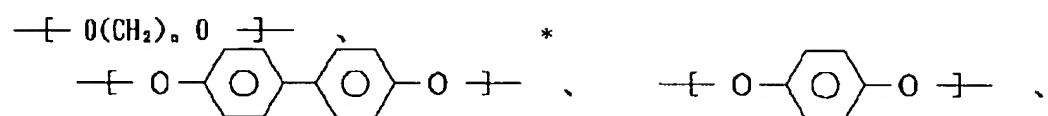
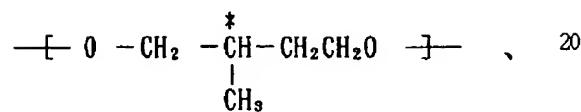
【化34】



\* 【0094】(n=2~12) の構造単位から構成されるポリマー、

【0095】

【化35】

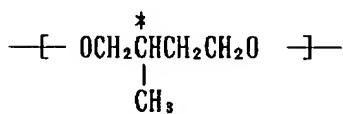
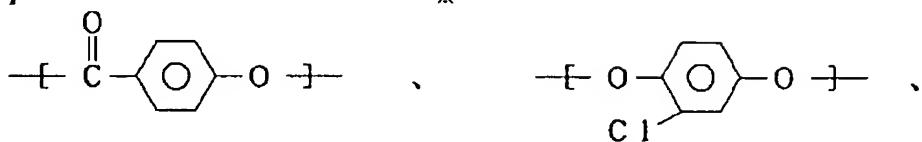


【0096】の構造単位から構成されるポリマー、

【0097】

※【化36】

※

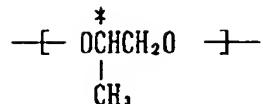
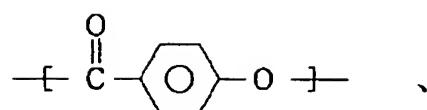
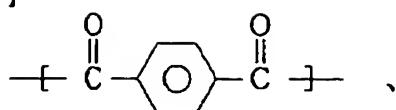


【0098】の構造単位から構成されるポリマー、 ★50★【0099】

41

42

【化37】

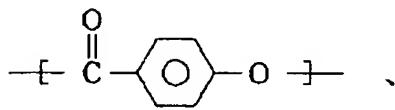
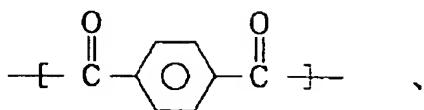
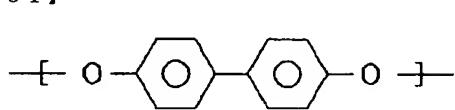


【0100】の構造単位から構成されるポリマー、

【0101】

\* 【化38】

\*

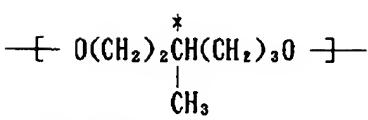
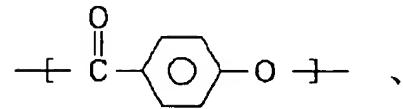
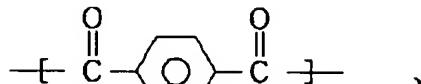
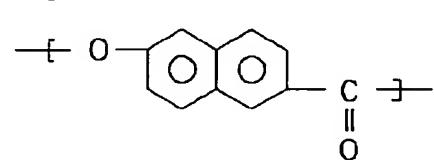


【0102】の構造単位から構成されるポリマー、

【0103】

\* 【化39】

\*

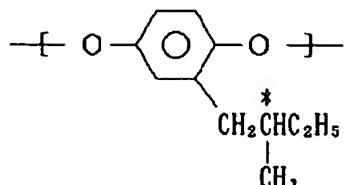
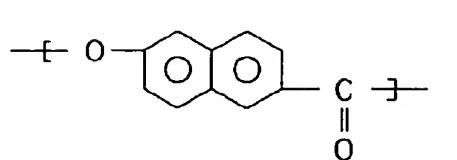
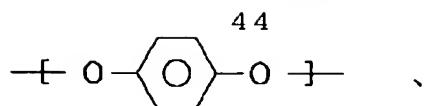
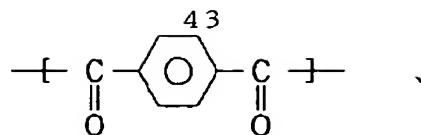


【0104】の構造単位から構成されるポリマー、

【0105】

★ 【化40】

★40

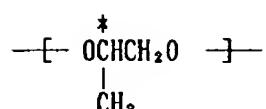
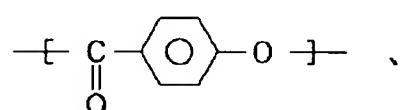
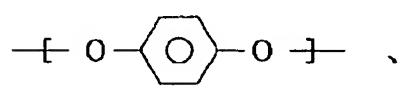
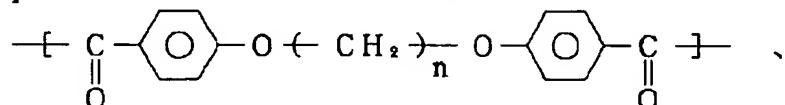


【0106】の構造単位から構成されるポリマー、

\*【化41】

【0107】

\*

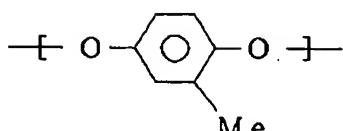
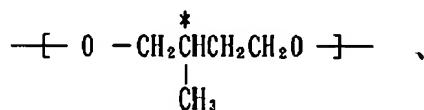
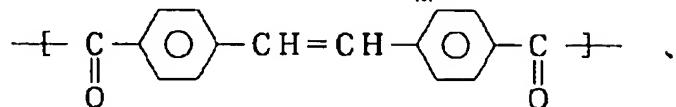


【0108】の構造単位から構成されるポリマー、

30※【化42】

【0109】

※



【0110】の構造単位から構成されるポリマー、

【0111】これらのポリマー中に占める光学活性な基の割合は、通常0.5モル%~80モル%であり、好ましくは5モル%~60モル%が望ましい。

【0112】これらのポリマーの分子量は、たとえばフェノール/テトラクロロエタン中、30°Cで測定した対数粘度が0.05~5.0の範囲が好ましい。対数粘度が1.0を越える場合は粘性が高すぎて結果的に配向性の低下を招くので好ましい場合があり、また、0.05★50

★未満の場合は組成のコントロールが難しくなり好ましくない場合がある。

【0113】本発明の組成物は、必須の成分であるホメオトロピック配向性ポリマーとホモジニアス配向性ポリマーを、またはかかる必須成分に任意の成分、例えば光学活性な化合物を、固体混合、溶液混合あるいはメルト混合することによって得ることができる。このときの条件は特に限定されなく、公知の方法により適宜選択されるものである。

45

【0114】ホメオトロピック配向性ポリマーとホモジニアス配向性ポリマーの混合比は、ポリマーによりまた目的に応じて異なり一概にはいえないが、通常、重量比で99:1~0.5:99.5、より好ましくは98:2~1:99、さらに好ましくは95:5~2:98である。ホメオトロピック配向性ポリマーが0.5重量%未満の場合は、組成物の性質がホモジニアス配向性ポリマー単独の時とほとんどかわらず目的とする新規な配向構造が得られないことがあり、またホモジニアス配向性ポリマーが1重量%未満の時は同様に性質がホメオトロピック配向性ポリマー単独の時とほとんど違わないものになってしまう場合がある。

【0115】また、光学活性物質を添加する場合、これが組成物中に占める割合は、通常50重量%以下、好ましくは40重量%以下、さらに好ましくは0.1~35重量%が望ましい。

【0116】本発明の組成物は、光学活性物質を含まず、かつ必須成分であるホメオトロピック配向性のポリマーおよびホモジニアス配向性のポリマーのいずれもが光学活性な単位を含まないときはネマチック相をもち、0重量%を越えるのはねじれネマチック相（もしくはコレステリック相）をもつことになる。ただし、光学活性物質が50重量%を超える場合、組成物中で相分離が起こりやすい傾向がある。

【0117】このようにして得られる液晶性高分子組成物は基板上に配向させた場合、従来のホメオトロピック配向でもホモジニアス配向でもなく、その中間的なチルトした配向を実現できる。すなわち、組成物を構成するポリマー分子の長軸が、基板面にも、かつ基板法線方向とも異なるように配向させることができる。さらに、ポリマー中に光学活性単位を導入するか、もしくは組成物中に光学活性物質を共存させることにより、チルト配向しつねじれ構造（らせん構造）を有する構造を実現できる。また、本発明の組成物は液晶相より低温部にガラス相を有するため、液晶状態をガラス固定化した透明な材料とすることができます。これら特異な配向構造の固定化物は従来得られていなかった構造ゆえに新規な光学性能を有し、種々の光学用途に利用でき、きわめて工業的な価値が大きい。

【0118】

【実施例】以下に実施例を述べるが、本発明はこれらに制限されるものではない。なお実施例で用いた各分析法は以下の通りである。

【0119】(1) ポリマーの組成の決定

ポリマーを重水素化クロロホルムまたは重水素化トリフルオロ酢酸に溶解し、400MHzの<sup>1</sup>-NMR（日本

46

電子製JNM-GX400)で測定し決定した。

【0120】(2) 対数粘度の測定

ウベローデ型粘度計を用い、フェノール/テトラクロロエタン(60/40重量比)混合溶媒中、30°Cで測定した。

【0121】(3) 液晶相系列の決定

DSC(DuPont 990 Thermal Analyzer)測定および光学顕微鏡（オリンパス光学(株)製BH2偏光顕微鏡）観察により決定した。

10 【0122】(4) 屈折率の測定

アッペ屈折計（アタゴ（株）製Type-4）により屈折率を測定した。

【0123】実施例1

テレフタル酸100mmol、ヒドロキノンジアセテート50mmol、tert-ブチルカテコールジアセテート50mmolおよび酢酸ナトリウム100mgを用いて窒素雰囲気下で、300°Cで1時間重合を行った。次に得られたポリマーをテトラクロロエタンに溶解したのち、メタノールで再沈殿を行って精製ポリマー25.

20 0gを得た。このポリマーの対数粘度は0.30、液晶相としてネマチック相をもち、等方相-液晶相転移温度は300°C以上、ガラス転移点は130°Cであった。

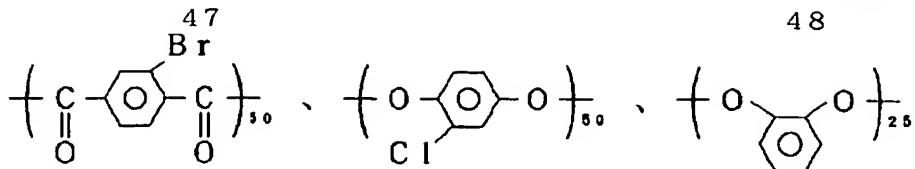
【0124】このポリエステルを用い10wt%のテトラクロロエタン溶液を調製した。この溶液を、ソーダガラス板上に、スクリーン印刷法により塗布したのち乾燥し、220°C×30分熱処理後冷却して、膜厚50μmの均一に配向した液晶フィルムを得た。コノスコープ観察したところ高分子液晶は正の一軸性構造を持つことがわかり、このポリマーがホメオトロピック配向性を持つことがわかった。

【0125】実施例2

式(1)のポリマーを合成した。対数粘度は0.35、液晶相としてネマチック相をもち、等方相-液晶相転移温度は300°C以上、ガラス転移点は105°Cであった。このポリエステルを用い10wt%のテトラクロロエタン溶液を調製し、各種配向性試験用基板に、スクリーン印刷法により塗布したのち乾燥し、250°C×30分熱処理を行った。基板として、ソーダガラス、ホウケイ酸ガラス、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリイミドフィルム、ポリエーテルイミドフィルム、ポリエーテルエーテルケトンフィルム、ポリエーテルスルファンフィルムを用いたが、いずれの基板上でも液晶相の顕微鏡観察によりシェリーレン組織がみられ、このポリマーがホモジニアス配向性であることがわかった。

【0126】

【化43】



48

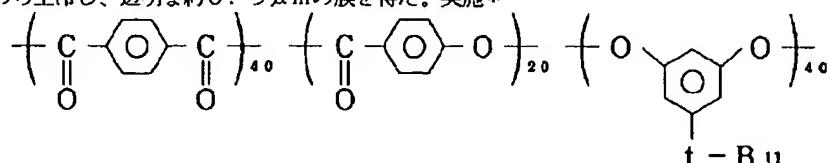
(1)

## 【0127】実施例3

実施例1のポリマー5gと実施例2の式(1)のポリマー5gを混合し90gのテトラクロロエタンに溶解させた。この溶液をスピンドル法によりラビングポリイミド膜を有するガラス基板に塗布し、乾燥させた。オーブンで220°Cで30分処理した後空冷し、透明な6μmの膜を得た。図1、図2のような光学測定系を構築し、サンプルを基板のラビング方向に沿って傾けて見かけのリターデーション値(複屈折Δnと膜厚dの積)を調べた。サンプルの傾き角θと見かけのリターデーション値の関係は図3の実線のように、光をサンプルに対して垂直に入射した時(θ=0度)に関し非対称な曲線が得られ、液晶分子が基板に対しチルトした構造をとることがわかった。またシミュレーションによりみかけの平均的な傾き角は基板に対して約20度であると見積もられた。

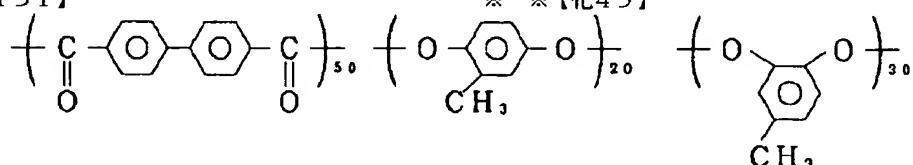
## 【0128】比較例1

式(2)のポリマーのみを用い、10wt%のテトラクロロエタン溶液を調製し、ラビングポリイミド膜を有するガラス基板に塗布、乾燥し、220°Cで30分熱処理したのち空冷し、透明な約6.5μmの膜を得た。実施\*



(2)

## 【0131】



(3)

## 【0132】実施例5

実施例4で用いたクロロホルム溶液をとばして得られたポリマー組成物をDSC測定し、図4のチャートを得た。液晶相の下には唯一ガラス相のみを持ち、結晶相は見られなかった。

## 【0133】実施例6

式(4)のホメオトロピック配向性ポリマーと式(5)のホモジニアス配向性ポリマーを酸クロライド法により★50

\*例3と同様な光学測定を行い、図3の点線で示した曲線を得た。この場合、θ=0度に関して左右対称であり、

10 式(2)のホモジニアス配向性のポリマー単独ではチルト構造は得られないことがわかった。

## 【0129】実施例4

式(2)のホメオトロピック配向性ポリマーおよび式(3)のホモジニアス配向性ポリマーを合成した。式(2)ポリマーは対数粘度0.2で液晶相の下に結晶相を有していた(液晶相-結晶相転移温度は180°C)。また、式(3)ポリマーは対数粘度0.25で液晶相の下にガラス相を有していた(Tg=95°C)。式(2)ポリマーと式(3)ポリマーを重量比1:2で混合し、20 クロロホルムに溶解し、5wt%のポリマー溶液を調製した。この溶液をラビング処理したポリイミド膜付きガラス基板上にロールコーティングで塗布し、乾燥後、200°Cで30分熱処理を行い、空冷した。得られた、ガラス上の膜は透明で結晶化は見られなかった。また、みかけのチルト角は約15度であった。

## 【0130】

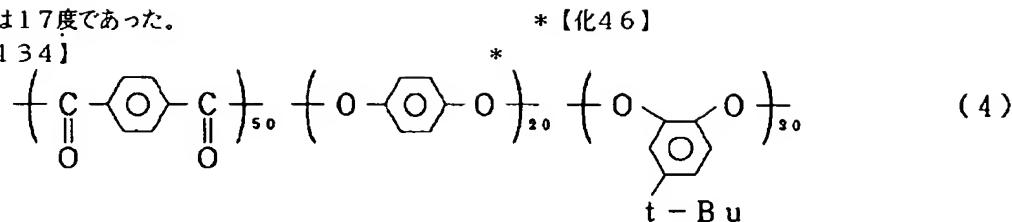
## 【化44】

★合成し、これらを1:9または2:8の重量比で混合し、テトラクロロエタンとフェノールの混合溶媒(4:6重量比)に溶解し、それぞれ15wt%のポリマー溶液を調製した。ラビング処理をしたポリビニルアルコール膜付きガラス基板上に塗布、乾燥、熱処理して、チルト配向した厚さ約4μmのポリマーの膜を得た。式(4):式(5)が9:1の時、見かけのチルト角は10度、式(4):式(5)=8:2の時、見かけのチル

49

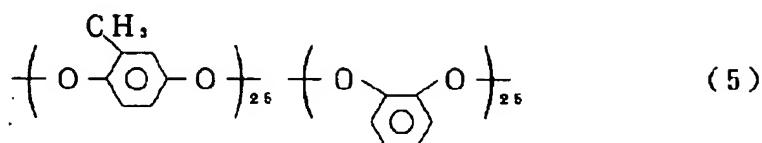
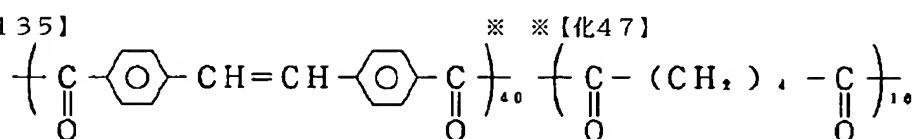
ト角は17度であった。

【0134】



50

【0135】



【0136】実施例7

式(6)のポリマーを合成し、フリントガラス上に配向させたところホメオトロピック配向が得られた。このサンプルを屈折計で測定し、 $n_e = 1.74$ 、 $n_o = 1.54$ を得た。よって、複屈折 $\Delta n = 0.20$ と見積もられた。

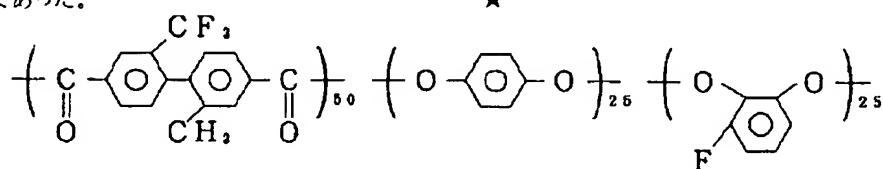
【0137】また、式(7)のポリマーはホモジニアス性の配向挙動をとるポリマーであったが、ラビングポリイミド膜を有するフリントガラス上にこのポリマーを配向させたところ、モノドメインなホモジニアス配向が得られた。 $n_e = 1.76$ 、 $n_o = 1.57$ 、 $\Delta n = 0.19$ であった。

★【0138】式(6)と式(7)の重量比で1:1の組成物をラビングポリイミド膜を有するガラス基板に配向させたところ透明な膜が得られ、厚み $d = 5.2 \mu\text{m}$ で、リターデーション $\Delta n d = 0.53 \mu\text{m}$ であった。これより、見かけの $\Delta n$ は0.10と見積もられ、この組成物を形成する式(6)、式(7)の個々のポリマーの複屈折値よりも際だって小さいことがわかった。このことより、式(6)と式(7)からなる組成物がチルト配向をしていることが示唆された。

【0139】

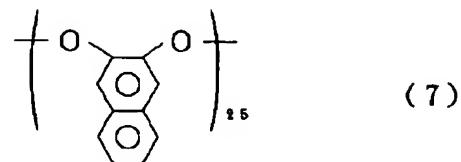
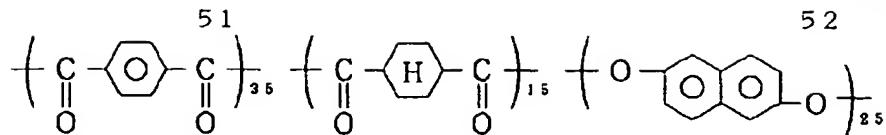
【化48】

★



【0140】

☆40☆【化49】



### 【0141】実施例8

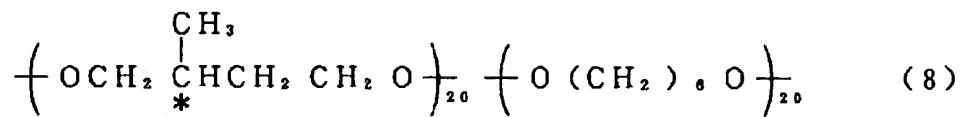
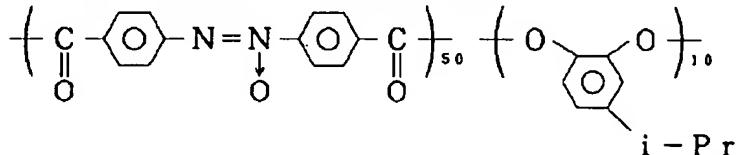
式(8)のホメオトロピック配向性ポリマー(2-メチルブタンジオール単位はラセミ体)と式(9)のホモジニアス配向性ポリマーを重量比3:2で溶融混合した粗成物を調製した。次いで粗成物を260℃に加熱して、ラビングポリイミド膜を有する高屈折率ガラス( $n=1.84$ )に溶融状態で塗布した後、空冷により配向固化して、厚さ1.0μmの透明なゼリーの膜を得た。

この試料の界面近傍の屈折率を屈折計で測定したところ 20 【化 50】

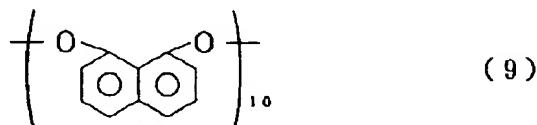
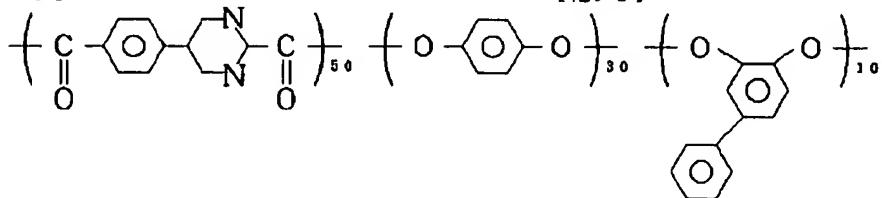
る、ポリマーと空気界面付近のポリマーの屈折率は、面\*

\* 内ではどの方向でもほぼ等しく  $n = 1.57$ 、厚み方向では  $n = 1.72$  であった。一方、ポリイミドとポリマーの界面ではラビング方向に平行な方向では  $n = 1.72$ 、面内のラビング方向に垂直な方向では  $n = 1.57$ 、また厚み方向では  $n = 1.57$  であった。このことから粗成物は図 5 に示したような配向構造をとっているものと推定された。

[0142]



【0143】



### 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例3で用いた、リターデーションの測定法を示す説明図である。

【図2】図1の測定系を上から見たもので、各部材の軸方位を示す。

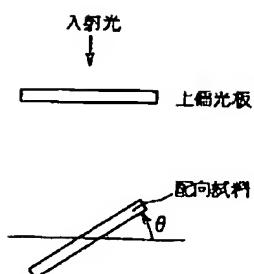
【図3】実施例3において みかけのリターデーション★50

★値と試料の傾き角の関係について測定した結果（実線）と点線は比較例1のチルトしなかった試料についての測定した結果（虚線）を示すグラフである

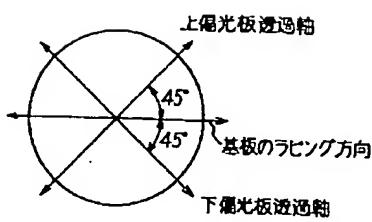
【図4】実施例4の粗成物のDSCチャートである。

【図5】実施例8の配向構造の概念図である。

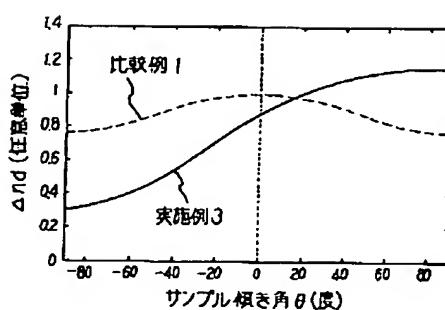
【図1】



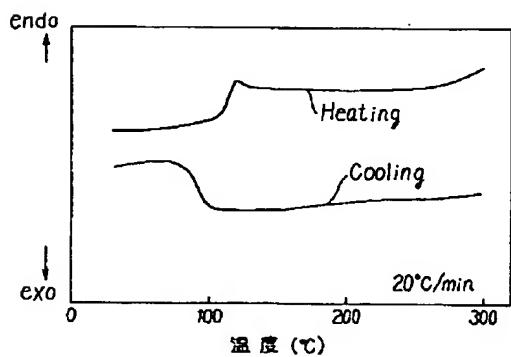
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

